静電気防止剤に関する研究 (第 1 報)

加 納 登*・木 本 三 夫*

The Antistatic Agents (I)

Noboru Kanô and Mitsuo Kimoto

1. 結 言

合成繊維の紡績工程において著しい静電気の発生のために種々の障害が起つている。繊維素繊維、再生繊維に於ては、従来気付かれにくいですが、室内の湿度調節は大いに役立つ。併しナイロン、オーロン等の合成繊維は本来の物理、化学的特性およびこれに基く低い平衡水分のために調湿のみでは帯電を完全に防止することは不可能である。摩擦帯電の除去には調湿、スタティックエリミネータを使う方法、静電気防止剤で繊維を処理する方法などがあるが、繊維の全表面に均一に附着して急速に発生電気を他に分散させ、その上柔軟平滑剤としての性質を持つ界面活性剤があれば、これを使用することは最も優れた方法と思われる。無機塩類も帯電防止能があるが、繊維助剤としては役立たない。我々はいかなる活性剤が帯電防止剤として効果が大きいかわるために、アニオン、カチオン、非イオン活性剤のうち、代表的なもの 21 種類を選びそれら活性剤によりナイロン布を処理し高抵抗計 (Resistance Tester) により布の表面電気抵抗を測定し、帯電防止効果を検討した。繊維の摩擦帯電を直接測定する Static Tester による帯電防止効果の測定についても並行して実験中であるが高抵抗計は精度高く再現性も良好なのでまず第 1 報としてこれを使用した場合について報告する。

2. 測定装置 (高抵抗計)^{1), 2), 3), 4), 5)}

UX 54 B なる真空管および 1 Q シリーズ抵抗管 ($10^6 \sim 10^{12} \text{ ohm}$) 理研抵抗 ($10^6 \sim 10^7 \text{ ohm}$) を使用したもので配線図を 図-1 に示す。この図で R_x は被測定抵抗、すなわち布の表面電気抵抗である。被測定布を保持する電極部分は布の抵抗以上に高抵抗にする必要があるから、現在の所最も高抵抗を持つ (10^{14} ohm 以上) ポリスチロール樹脂を使った。

原理 被測定抵抗 R_x と既知抵抗 R を継ぎ電池 E により R_x の両端に生ずる電位差を 54 B 格子に掛けて陽極電流 I_p を制御しマイクロアンメータにより I_p-E_g 曲線より i_R を求め R_x を知る。計算式は次式の如くな

る。

$$i_g = (I_p r_p - I_g r_g) / (r_g + r_p + Z) \quad (1)$$

$$R_x = E \times R / E_g - R \quad (2)$$

図-1 高抵抗計配線図

VR ₁ 100 Ω	R ₂ 80 Ω
VR ₈ 50 KΩ	R ₃ 10 Ω
VR ₉ 20 KΩ	R ₄ 110 Ω
VR ₁₀ 10 KΩ	R ₅ 500 KΩ
Ee 12 V 電池	R ₆ 60 Ω
E ₀ 45 V 積層電池	R ₇ 5 KΩ
R 既知抵抗 ohm	

1Q21 $1.42 \times 10^{12} \Omega$	19°C	理研-1 $8.78 \times 10^6 \Omega$	23°C
1Q20 $3.50 \times 10^{11} \Omega$	14.5°C	理研-2 $5.15 \times 10^6 \Omega$	23°C
1Q19 $3.85 \times 10^9 \Omega$	12.5°C	理研-3 $1.02 \times 10^6 \Omega$	23°C
1Q18 $4.75 \times 10^8 \Omega$	14°C		

3. 実 験 の 部

(I) 実験条件 電気抵抗の測定に当り測定値は主につぎの条件により左右される。すなわち関係湿度、供試布、静電気防止剤によるオイリング処理である。関係湿度は普通紡績条件において適当とされる 60~70%、室温 20~23°C に調節した。試料布は静電気障害の最も大きいナイロンとして東洋レーヨン製の羽二重を選び高級アルコール硫酸エステルソーダを助剤として 12 時間、70°C にて糊抜き多量の温水で 10 数回洗浄後風乾したものである。糊抜の程度は、恒量とその後減量によりほとんど完全に糊抜きされたるを知った。0.1%, 0.5%, 1.0% の濃度の静電気防止剤溶液に供試布 (縦 30 cm 横 28 cm)

* 竹本油脂 KK 技術課 (愛知県蒲郡市)
Takemoto oil and fatt Co. Ltd.

をおおの 15 分間浸漬し後風乾し恒温恒湿に 48 時間放置したものを測定試料とした, 測定に当り布の大きさは縦 10 cm 横 8 cm に切つた。

(II) 試料界面活性剤 試料とした界面活性剤は市販原料から合成したものであり, 特に純粋に合成したものではないが無機塩を含むと考えられるものは溶剤抽出により精製除去した。試料のうちアニオン活性剤は, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 および A_{11} , A_{12} , A_{13} , A_{14} である。非イオン活性剤は $A_5 \sim A_8$ および A_{15} , A_{16} , A_{17} , A_{18} , A_{19} であり, カチオン活性剤は A_9 , A_{10} , A_{20} , A_{21} である。第 1 回資料は予備実験として $A_1 \sim A_{10}$ および A_{20} , A_{21} について, このうち優秀な A_4 , A_5 , A_6 , A_7 について第 2 回実験試料としてさらにこの系統の代表的なものとして, A_4 , アルキルリン酸エステル塩, A_5 の系統 ポリオキシエチレングリコールアルキルエステルを選び詳細に検討した。

表—1 試料界面活性剤

A_1	Na lauryl sulfate
A_2	Na dodecylbenzene sulfonate
A_3	Na di-iso-octyl sulfosuccinate
A_4	Mono-lauryl phosphate triethanolamine
A_5	Polyoxyethylenglycol (M.W. 400) laurate
A_6	Polyoxyethylen (M.W 300) laurylether
A_7	Polyoxyethylen (M.W 470) nonylphenoether
A_8	Sorbitane mono-stearate
A_9	Octadecylamine acetate
A_{10}	Oleyloxymethylenetriethyl ammoniumchloride
A_{11}	2-ethylhexyl phosphate triethanolamine
A_{12}	Lauryl phosphate triethanolamine
A_{13}	Cetyl phosphate triethanolamine
A_{14}	Octadecyl phosphate triethanolamine
A_{15}	Polyoxyethylenglycol (M.W 600) laurate
A_{16}	Polyoxyethylenglycol (M.W 1000) laurate
A_{17}	Polyoxyethylenglycol (M.W 400) stearate
A_{18}	Polyoxyethylenglycol (M.W 600) stearate
A_{19}	Polyoxyethylenglycol (M.W 1000) stearate
A_{20}	Laurylethanol imidazol benzylammoniumchloride
A_{21}	Lauryl pyridiniumchloride

アルキルリン酸エステルはモノ, ジ混合エステルである。

4. 実験結果および考察

第 1 にいかなる界面活性剤が帯電防止剤として有効であるかを知るためにアニオン, カチオン, 非イオン活性剤のうち $A_1 \sim A_{10}$ の 10 種および A_{20} , A_{21} についてオiling処理布の電気抵抗およびこれら処理布を加熱処理した後の電気抵抗を測定した。その結果は表—2 のように, 明瞭にアニオン活性剤では高級アルコールリン酸エステルアミン塩が, カチオン活性剤のうちでは第 4 級アンモニウム塩が, 非イオン活性剤ではポリオキシエチ

表—2 油剤処理せる布の電気抵抗
電気抵抗($\times 10^7$ ohm) 3 回平均値
測定時間係湿度 65~70% 温度 20~30°C

乾燥条件 活性剤濃度%	20°C/hr.	40°C/hr.	60°C/hr.	80°C/hr.
A_1	0.1	1100	1270	1390
	0.5	960	1210	1290
	1.0	710	1160	1080
A_2	0.1	690		
	0.5	540		
	1.0	420		
A_3	0.1	780	1320	1050
	0.5	950	1160	790
	1.0	680	870	400
A_4	0.1	940	1500	1420
	0.5	33	400	160
	1.0	25	21	12
A_5	0.1	640	1360	1160
	0.5	280	1240	1090
	1.0	100	820	850
A_6	0.1	800	1460	1400
	0.5	180	750	770
	1.0	88	220	210
A_7	0.1	750	1450	1080
	0.5	270	310	290
	1.0	250	130	130
A_8	0.1	1080	1330	1310
	0.5	1060	1330	1330
	1.0	1130	1540	1250
A_9	0.1	1070	1280	1370
	0.5	490	600	470
	1.0	32	430	400
A_{10}	0.1	310	110	540
	0.5	30	17	13
	1.0	1	1	9
A_{20}	0.1	600		1250
	0.5	27		310
	1.0	9		51
A_{21}	0.1	1040		1410
	0.5	25		310
	1.0	9		61

レングリコールエーテルおよびエステル系が良好な帯電防止能があることがわかった。つぎに最初の 12 種で処理したナイロン布をさらに恒温乾燥器中での 40°C, 60°C, 80°C の各温度に 1 時間放置し, さらに室温にて 24 時間

放置後電気抵抗を測定した値は表—2の如く高級アルコールリン酸エステルトリエタノールアミン塩は効果は落ちるが他の油剤に比して 80°C に加熱処理してもなお良好な帯電防止能を持つ、第 4 級アンモニウム塩は加熱処理に対し相当大なる抵抗性を有する。ポリエチレングリコールエステル型非イオン活性剤は熱に対しては弱い、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルフェノールエーテルは熱に対し比較的良い抵抗性を持っている。これらの結果から一般に帯電防止剤処理後の乾燥は風乾が望ましく、また乾燥後はできるだけ早く紡績等に掛ることが好ましい。

つぎに第 1 回目の実験で優秀であることがわかった高級アルコールリン酸エステルトリエタノールアミン塩のアルキル基の炭素数を変え、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステルのポリオキシエチレングリコールの分子量を変え脂肪酸基をラウリン酸とステアリン酸に変えて比較検討した。その結果は表—3および表—4の如くなる。この結果から明瞭にアルキルリン酸エステルトリエタノールアミン塩のうちではオクチル、ラウリル基を持つものがセチルおよびオクタデシル基を持つものよ

表—3 油剤処理布の電気抵抗
電気抵抗 ($\times 10^7 \text{ ohm}$)
関係湿度 60~70%
温度 20~23°C

活性剤濃度 %	比表面電 気抵抗
0.1	390
A ₁₁ 0.5	35
1.0	10
0.1	1060
A ₁₂ 0.5	29
1.0	13
0.1	1000
A ₁₃ 0.5	150
1.0	25
0.1	950
A ₁₄ 0.5	270
1.0	24

表—4 油剤処理布の電気抵抗 ($\times 10^7 \text{ ohm}$)
湿度 60~70% 温度 22°C

活性剤濃度 %	比表面電 気抵抗
0.1	640
A ₅ 0.5	280
1.0	100
0.1	810
A ₁₇ 0.5	410
1.0	150
0.1	1210
A ₁₅ 0.5	280
1.0	100
0.1	750
A ₁₈ 0.5	640
1.0	320
0.1	900
A ₁₆ 0.5	300
1.0	210
0.1	660
A ₁₉ 0.5	420
1.0	310

りも優れている。

ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステルについてはポリオキシエチレングリコールの分子量 400, 600, 1000, 脂肪酸基はラウリン酸とステアリン酸、濃度 0.1%, 0.5%, 1.0%, とオILING処理を変え各 3 回くり返し実験を行つた結果は表—4 の如くである。分散分析を行い検討した所、(i) 処理濃度は濃い程すなわち 1.0% > 0.5% > 0.1% と帯電防止効果大となる。(ii) ポリオキシエチレングリコールの分子量によつては分子量 400 の場合最も良く 1000 の場合これに次ぎ 600 の場合が最も悪い。(iii) 脂肪酸基によつてはラウリン酸基をもつたものがステアリン酸基をもつものよりも良い。

5. 総 括

各種界面活性剤の帯電防止剤としての性能は試作高抵抗計により活性剤処理ナイロン羽二重布の比表面電気抵抗を測定し、つぎのようなことがわかつた。

高級アルコールリン酸エステルトリエタノールアミン塩は良好な静電気防止剤である。ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルフェノールエーテルも優秀な帯電防止剤であるがこのうちポリエチレングリコールアルキルエステルは熱に対し抵抗性が弱い、第四級アンモニウム塩型カチオン活性剤は良好な帯電防止剤であるが、このうちオキシメチレン基を分子中に持つものはその分解温度以上の熱処理により効果を失う。化学構造と帯電防止効果については Resistance Tester と共に Static Machine を使用してさらに多種の合成繊維に対し多数の界面活性剤および他の有機、無機化合物を用いて詳細に検討したい。

終りに本研究の発表を許可された竹本油脂株式会社専務取締役竹本精一氏並びに御援助を賜つた生産部長五十嵐正次氏および生産部員各位に深く感謝の意を表する。

(昭和 28 年 11 月日本化学会講演)

(昭和 29 年 4 月 20 日受理)

文 献

- 1) Mason Hayack & F.C. Chromey, *Am. Dyst. Report.*, **41**, 189 (1952)
- 2) J.W.S. Hearle, *J. Textile Institute*, **43**, No. 4 (1952)
- 3) 三浦倫義, 神原豊三, 電気学会誌, **15**, 686 (1945)
- 4) 我妻直夫, 坪井弘司, 小川成夫, 繊維学会誌, **9**, No.5 255 (1953)
- 5) 浜谷濱, 電波科学, 224 (1953)